

CATALYST COMPONENT FOR TRIMERIZING ETHYLENE, TRIMERIZING CATALYST AND METHOD FOR TRIMERIZING ETHYLENE USING THE SAME

Publication number: JP2001187345

Publication date: 2001-07-10

Inventor: YOSHIDA OSAMU; YAMAMOTO TOSHIHIDE; OKADA HISANORI; MURAKITA YOSHIYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- international: *B01J31/20; B01J31/22; B01J31/24; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/107; C08F4/603; C08F4/619; C08F4/6192; C08F10/00; C08F10/02; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C07B61/00; C08F4/603; C08F10/02; B01J31/20; C07C2/32; C07C11/107*

- European:

Application number: JP20000005228 20000105

Priority number(s): JP20000005228 20000105

Report a data error here

Abstract of JP2001187345

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently manufacture 1-hexene from ethylene with high selectivity.
SOLUTION: This catalyst for trimerizing ethylene comprises an ethylene trimerizing catalyst component consisting of a transition metal complex coordinated with a ligand of the amine substituted with two (pyrazol-1-yl) methyl groups and an alkyl metal compound or the ethylene trimerizing catalyst component, the alkyl metal compound and further a tertiary aromatic amine and/or a nitrogen-containing heterocyclic compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-187345
(P2001-187345A)

(43)公開日 平成13年7月10日(2001.7.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)		
B 0 1 J	31/20	B 0 1 J	31/20	Z	4 G 0 6 9
	31/22		31/22	Z	4 H 0 0 6
	31/24		31/24	Z	4 H 0 3 9
C 0 7 C	2/32	C 0 7 C	2/32		4 J 0 2 8
	11/107		11/107		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-5228(P2000-5228)

(22)出願日 平成12年1月5日(2000.1.5)

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 吉田 統

三重県桑名市新西方5-304

(72)発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3丁目5-1

(72)発明者 岡田 久則

三重県四日市市垂坂町366-1

(72)発明者 村北 栄之

三重県四日市市別名3丁目4-1

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エチレンの三量化触媒成分、三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法

(57)【要約】

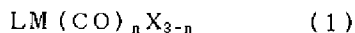
【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 2つの(ピラゾール-1-イル)メチル基で置換されたアミンからなる配位子が配位した遷移金属錯体からなるエチレンの三量化触媒成分とアルキル金属化合物、またはさらに3級芳香族アミン及び/または窒素含有複素環式化合物を作用させてなるエチレンの三量化触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

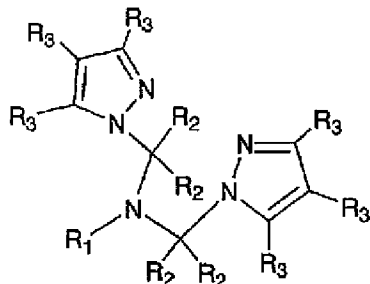
【請求項1】 2つの(ピラゾール-1-イル)メチル基で置換されたアミンからなる配位子が配位した遷移金属錯体からなるエチレンの三量化触媒成分。

【請求項2】 遷移金属錯体が、下記一般式(1)



(式中、Lは配位子であり、Mは3～10族の遷移金属である。COはカルボニル部位を表し、nは0～3の整数であり、Xは水素、ハロゲン原子、アレーン配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アミン配位子、イミン配位子、アミド基、イミド基、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ニトロシル配位子、ホスフィン配位子、ホスファイト配位子、ホスフィンオキシド配位子、エーテル配位子、スルフィド配位子、スルホン配位子及びスルホンオキシド配位子からなる群より選ばれる1種以上を表す)で示され、配位子Lが、下式一般式(2)で示される

【化1】



(式中、R1は水素、炭素数1～20を持つ脂肪族基、炭素数6～30を持つ炭化水素系芳香族基、炭素数4～20を持つ複素環基であり、またそれら炭化水素系芳香族基および複素環基の骨格に炭素数1～20を持つ置換基およびまたはヘテロ元素含有の置換基を有してもよい。また、R2およびR3はそれぞれ同一または独立して水素、炭素数1～20を持つアルキル基、炭素数1～20を持つアルケニル基、炭素数1～20を持つアルキニル基、ハロゲン原子、炭素数6～10を持つ芳香族基あるいは複素環基からなり、かつ、R2およびR3が水素、ハロゲン原子以外の時、R2またはR3同士は互いに連結し、環を形成してもよい)、請求項1に記載のエチレンの三量化触媒成分。

【請求項3】 請求項1～2に記載の三量化触媒成分に、下記一般式(3)



(式中、pおよびqは0～3であって、しかもp+qは1～3である。M'はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、R'は炭素数1～10を持つアルキル基より選ばれる1種以上を表し、Yは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す)で示されるアルキル金属化合物を作用させることにより得られるエチ

レンの三量化触媒。

【請求項4】 さらに三級芳香族アミン化合物及び/または窒素含有複素環式化合物を作用させることを特徴とする請求項3に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項5】 請求項3～4のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【請求項6】 光を照射させながらエチレンの三量化を行うことを特徴とする請求項5に記載のエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから高選択的に製造するエチレンの三量化触媒、及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法において、例えば、特開昭62-265237号公報には、クロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド及びドナー配位子からなる触媒系が開示されている。特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハライドからなる触媒系が、また特開平8-59732号公報には、クロム化合物、アルキル金属化合物及び酸アミドまたはイミド化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】 また、特開平6-298673号公報には、クロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシン及び/またはスチビンとの配位錯体とアルミノキサンからなる触媒が開示されている。さらに、特開平10-7712号公報には、特定の窒素配位子が配位したクロムの塩錯体やアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平10-231317号公報には、環状ポリアミンまたはヒドロトリス(ピラゾリル)ボレートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、1-ヘキセンと同時にポリエチレンが多く副生する欠点がある。また、触媒の構成成分であるポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド(アルミノキサンとも称する)は、アルキルアルミニウムと水を反応させて得られる重合体であるため、一定の品質を有するポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドの合成が難しい。それ故、エチレンの三量化反応においても再現性のよい反応を行うことができないという問題があった。

【0005】特開平6-239920号公報に記載の方法は、ポリエチレンの副生が少なく、この点ではかなり改善している。しかし、触媒の構成成分であるピロール含有化合物は、空気に対して極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすい。従って、取り扱いが難しいばかりか、反応終了後には着色成分を除去するための処理または新たな装置を必要とする等、工業的な触媒としては十分なものではなかった。また、特開平8-59732号公報に記載の方法では、触媒の構成成分である酸アミドまたはイミド化合物の中で活性を得るには、ある特定のイミド化合物、即ちマレイミドを用いる必要がある。マレイミドは溶解性が低いため触媒調製が煩雑であり、しかも、マレイミドは入手が難しいばかりか高価であり、経済性の面においても問題がある。

【0006】一方、特開平6-298673号公報に記載の方法では、再現性よく合成することのできないアルミノキサンを用いなければいけないという問題があった。また、特開平10-7712号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題があった。さらに、特開平10-231317号公報に記載の方法は、1-ヘキセンよりもポリエチレンの生成が多いばかりか、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低いという欠点があった。

【0007】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はLLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから高選択的に製造し、しかも合成が容易かつ取り扱いの容易なエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定の遷移金属錯体とアルキル金属化合物からなるエチレンの三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いると高選択的に1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、2つの（ピラゾール-1-イル）メチル基で置換されたアミンからなる三座配位子が配位した遷移金属錯体からなる触媒成分にアルキル金属化合物、またはさらに三級芳香族アミン化合物及び／または窒素含有複素環式化合物を作用させることによるエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0010】本発明においては、エチレンの三量化を行う際に用いられる、触媒成分である2つの（ピラゾール-1-イル）メチル基で置換されたアミンからなる配位子が配位した遷移金属錯体としては、下記一般式（1） $LM(CO)_nX_{3-n}$ （1）

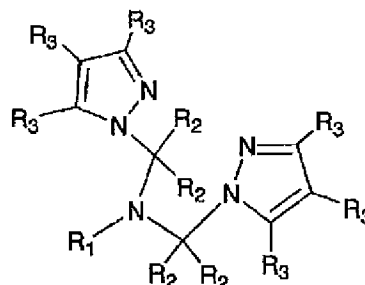
（式中、Lは配位子であり、Mは3～10族の遷移金属

である。COはカルボニル部位を表し、nは0～3の整数であり、Xは水素、ハロゲン原子、アレーン配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アミン配位子、イミン配位子、アミド基、イミド基、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ニトロシル配位子、ホスフィン配位子、ホスファイト配位子、ホスフィンオキシド配位子、エーテル配位子、スルフィド配位子、スルホン配位子及びスルホンオキシド配位子からなる群より選ばれる1種以上を表す）で示される構造を有する遷移金属錯体が挙げられる。

【0011】ここで、遷移金属錯体に配位させる配位子Lは、2つの（ピラゾール-1-イル）メチル基で置換されたアミンからなり、特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式（2）

【0012】

【化2】



【0013】（式中、R1は水素、炭素数1～20を持つ脂肪族基、炭素数6～30を持つ炭化水素系芳香族基、炭素数4～20を持つ複素環基であり、またそれら炭化水素系芳香族基および複素環基の骨格に炭素数1～20を持つ置換基およびまたはヘテロ元素含有の置換基を有してもよい。また、R2およびR3はそれぞれ同一または独立して水素、炭素数1～20を持つアルキル基、炭素数1～20を持つアルケニル基、炭素数1～20を持つアルキニル基、ハロゲン原子、炭素数6～10を持つ芳香族基あるいは複素環基からなり、かつ、R2およびR3が水素、ハロゲン原子以外の時、R2またはR3同士は互いに連結し、環を形成してもよい）で示されるものが好適な配位子として例示される。

【0014】R1が炭素数1～20を持つ脂肪族基としては特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、アグマンチル基等が挙げられる。また、R1が炭素数6～30を持つ芳香族基としては特に限定されるものではないが、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、インダニル基、インデニル基、アントラセニル基、ピレニル基、ベンゾピレニル基、ベンゾピレリル基等が挙げられ、R1が炭素数4～20を持つ複素環基として

は特に限定されるものではないが、フラニル基、チオフェニル基、ジオキサニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、キナゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、キノリル基、チアジアゾリル基、ピペラジル基、ベンゾピラニル基、アクリジル基、ベンゾフラン基、ジベンゾフラン基等が挙げられる。または、特に限定されるものではないが、R1として上記の炭化水素系芳香族基および複素環基の骨格に炭素数1~20を持つ置換基およびまたはヘテロ元素含有の置換基を有する例として、上記の炭化水素系芳香族基および複素環基骨格の任意の位置に、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、チオメトキシ基、チオエトキシ基等が挙げられる。

【0015】R2およびR3の置換基としては、特に限定されるものではないが、水素の他に、炭素数1~20を持つアルキル基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基が挙げられる。R2およびR3が炭素数1~20を持つアルケニル基としては特に限定されるものではないが、例えば、エテニル基、1-プロペニル基、または、2-プロペニル基などが挙げられる。R2およびR3が炭素数1~10を持つアルキニル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチニル基、1-プロピニル基または2-プロピニル基などが挙げられる。R2およびR3がハロゲン原子としては、特に限定されるものではないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などが挙げられる。R2およびR3が炭素数6~10を持つアリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基、トリル基またはナフチル基等が挙げられる。また、R2またはR3同士が互いに連結して環を形成する場合としては、特に制限はないが炭素数1~10の範囲で構成されるアルキレン鎖やベンゾ基などを介する例が挙げられる。

【0016】上記一般式(2)に示される2つの(ピラゾール-1-イル)メチル基で置換されたアミンからなる配位子の具体的な例は、特に限定されるものではないが、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)メチルアミン、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)プロピルアミン、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)*iso*-プロピルアミン、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)*tert*-ブチルアミン、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)シクロヘキシルアミン、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)ドデシルアミン、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)ヘキサデシルアミン、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)アダマンチルアミン、N, N-ビス(ピラゾール-1-イルメチル)アニリン、N, N-ビス(3, 5-ジプロピルピラゾール-1-イルメチル)アニリン、N, N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン、N, N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン、N, N-ビス(3, 5-ジオクチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン、N, N-ビス(3, 5-エチニルピラゾール-1-イルメチル)アニリン、N, N-ビス(3, 5-ジフェニルピラゾール-1-イルメチル)アニリン、N, N-ビス(3, 5-ジナフチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン、N, N-ビス(3, 5-ジクロロピラゾール-1-イルメチル)アニリン、N, N-ビス(3, 5-ジオクチルピラゾール-1-イルメチル)-2-メチルアニリン、N, N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 3-ジメチルアニリン、N, N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 4-ジメチルアニリン、N, N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 5-ジメトキシアニリン、N, N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 3-ジメトキシアニリン、N, N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 4-ジメトキシアニリン、N, N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 3-ジエトキシアニリン、N, N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 4-ジエトキシアニリン、N, N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 4-ジプロポキシアニリン、N, N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-フラニルアミン、N, N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-チオフェニルアミン、N, N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-ジオキサニルアミン、N, N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-ピリジルアミン、N, N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-3-ピリジルアミン、N, N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-4-ピリジルアミン、N, N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-ビフェニルアミン、N, N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-ナフチルアミン、N, N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-インダニルアミン、N, N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)

ル) - 2-インデニルアミン、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) - 1-アントラシルアミン、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) - 4-6-ジメチルピリミジリアミン、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) - 1, 3, 5-トリアジリアミン、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) - 1-キナゾリルアミン、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) - 1-ベンゾピペラジリアミン、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) - 1-ベンゾピラニジリアミン、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) - 1-アクリジリアミン、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) - 1-ジベンゾフラニルアミン等が挙げられる。

【0017】ここで上記一般式(1)のMにおいて、3~10属の遷移金属としては、特に限定されるものではないが、好ましくは、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケルなどが挙げられる。その中で特に好ましくはスカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルが挙げられる。

【0018】ここで上記一般式(1)のXにおいて、ハロゲン原子としては、特に限定されるものではないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などが挙げられる。アレーン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼンまたはナフタレン等が挙げられる。アルケン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセンまたはデセン等が挙げられる。アルキン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、アセチレン、フェニルアセチレンまたはジフェニルアセチレン等が挙げられる。アミン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、N、N-ジブチルアニリン、ジフェニルメチルアミン、トリフェニルアミン、ピリジンまたはキノリン等が挙げられる。イミン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノンイミンまたはメチルエチルケトンイミン等が挙げられる。アミド基としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基、ジオクチルアミド基、ジデシルアミド基、ジドデシルアミド基、ビス(トリメチルシリル)アミド基、ジフェニルアミド基、N-メチルアニリドまたはアニリド基等が挙げられる。イミド基としては特に限定されるものではないが、例え

ば、ベンゾフェノンイミド等が挙げられる。ニトリル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、アセトニトリルまたはベンゾニトリル等が挙げられる。イソニトリル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリブチルイソニトリルまたはフェニルイソニトリル等が挙げられる。ホスフィン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンまたはトリブチルホスフィン等が挙げられる。ホスファイト配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスファイト、トリトリルホスファイト、トリブチルホスファイトまたはトリエチルホスファイト等が挙げられる。ホスフィンオキシド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリブチルホスフィンオキシドまたはトリフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。エーテル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン等が挙げられる。スルフィド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、エチルスルフィドまたはブチルスルフィド等が挙げられる。スルホン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホンまたはジブチルスルホン等が挙げられる。スルホキシド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホキシドまたはジブチルスルホキシド等が挙げられる。またニトロシル基も用いることができる。

【0019】上記一般式(1)で示される遷移金属錯体の具体的な例としては特に限定されるものではないが、Mがクロムの場合でn=3の場合を例示すると、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)メチルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)プロピルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)iso-プロピルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)tert-ブチルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)シクロヘキシルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)ドデシルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)ヘキサデシルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)アダマンチルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(ピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 5-ジプロピルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリカルボニル)ク

ロム(0)、N、N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 5-ジオクチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリカルボニル)クロム(0)

N、N-ビス(3, 5-エチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリカルボニル)クロム(0)、
N、N-ビス(3, 5-ジフェニルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリカルボニル)クロム(0)、
N、N-ビス(3, 5-ジナフチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリカルボニル)クロム(0)、
N、N-ビス(3, 5-ジクロロピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリカルボニル)クロム(0)、
N、N-ビス(3, 5-ジオクチルピラゾール-1-イルメチル)-2-メチルアニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2、3-ジメチルアニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2、4-ジメチルアニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2、5-ジメトキシアニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2、3-ジメトキシアニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2、4-ジメトキシアニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2、4-ジエトキシアニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルジクロロメチル)-2、4-ジエトキシアニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルヨードメチル)-2、4-ジエトキシアニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルジクロロメチル)-2、4-ジアロポキシアニリン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-フラニルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-チオフェニルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-ジオキサニルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-ビリジルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-3-ビリジルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-4-ビリジルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、

ル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-ビフェニルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-ナフチルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-インダニルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-インデニルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-アントラシルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-4-6-ジメチルピリミジルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1, 3, 5-トリアジルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-キナゾリルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-ベンゾピペラジルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-ベンゾピラニジルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-アクリジルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、N、N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-ジベンゾフラニルアミン(トリカルボニル)クロム(0)、が挙げられるがこれらに限定されるものではない。更に、上記一般式(1)で示される遷移金属錯体の具体的な例としては特に限定されるものではないが、Mがクロムの場合でXが3つの塩素で構成される場合を例示すると、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)メチルアミン(トリクロロ)クロム(III)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)プロピルアミン(トリクロロ)クロム(III)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)イソ-プロピルアミン(トリクロロ)クロム(III)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)tert-ブチルアミン(トリクロロ)クロム(III)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)シクロヘキシルアミン(トリクロロ)クロム(III)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)ドデシルアミン(トリクロロ)クロム(III)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)ヘキサデシルアミン(トリクロロ)クロム(III)、ビス(ジメチルピラゾール-1-イルメチル)アダマンチルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N、N-ビス(ピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリクロロ)クロム(III)、N、N-ビス(3, 5-ジプロピルピラゾール-1-イルメチル)アニリン

(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジオクチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリクロロ)クロム(III)
 N,N-ビス(3, 5-エチニルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジフェニルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジナフチルピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジクロロピラゾール-1-イルメチル)アニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジオクチルピラゾール-1-イルメチル)-2-メチルアニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 3-ジメチルアニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 4-ジメチルアニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 5-ジメトキシアニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 3-ジメトキシアニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 4-ジメトキシアニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 3-ジエトキシアニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 4-ジエトキシアニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 4-ジエトキシアニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2, 4-ジプロポキシアニリン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-フエニルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-チオフェニルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-ジオキサニルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-ピリジルアミン(トリクロロ)クロム(III)

I)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-4-ピリジルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-ビフェニルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-ナフチルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-インダニルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-2-インデニルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-アントラシルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-4-6-ジメチルピリミジルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1, 3, 5-トリアジルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-キナゾリルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-ベンゾピペラジルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-ベンゾピラニジルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-アクリジルアミン(トリクロロ)クロム(III)、N,N-ビス(3, 4-ジメチルピラゾール-1-イルメチル)-1-ジベンゾフラニルアミン(トリクロロ)クロム(III)、が挙げられる。

【0020】2つの(ピラゾール-1-イル)メチル基で置換されたアミンからなる配位子と遷移金属化合物を反応させ、遷移金属錯体を形成させる際の遷移金属化合物としては特に限定されないが、遷移金属Mがクロムの場合は、例えば、クロムヘキサカルボニル(0)、クロムトリクロライド(III)、クロムジクロライド(II)、トリス(テトラヒドロフラン)ベンゼンクロムトリカルボニル(0)、トリス(テトラヒドロフラン)クロム(ヒドリド)(エチレン)カルボニル(0)、トリス(テトラヒドロフラン)クロム(ヒドリド)ビス(ベンゾフェノンイミド)(II)、トリス(テトラヒドロフラン)クロム(ヒドリド)(ベンゾフェノンイミド)ジメチルアミド(II)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリス(ジメチルアミド)(III)、トリス(テトラヒドロフラン)クロム(ヒドリド)(ベンゾフェノンイミド)トリフェニルフォスフィン(I)、トリス(テトラヒドロフラン)クロム(ベンゾフェノンイミド)ビス(エチルスルフィド)(0)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリス(エチルスルフィド)

(0)、トリス(テトラヒドロフラン)クロム(ベンゾフェノンイミド)(エチルスルフィド)トリフェニルフォスフィン(I)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリス(ベンゾフェノンイミド)(III)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリス(トリフェニルフォスフィン)(0)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリクロライド(III)、トリス(トリエチルフォスフィン)ベンゼンクロムトリカルボニル(0)、トリス(トリエチルフォスフィン)クロム(ヒドリド)(エチレン)カルボニル(0)、トリス(トリエチルフォスフィン)クロム(ヒドリド)ビス(ベンゾフェノンイミド)(I)、トリス(トリエチルフォスフィン)クロム(ヒドリド)(ベンゾフェノンイミド)ジメチルアミド(II)、トリス(トリエチルフォスフィン)クロムトリス(ジメチルアミド)(III)、トリス(トリエチルフォスフィン)クロム(ヒドリド)(ベンゾフェノンイミド)トリフェニルフォスフィン(I)、トリス(トリエチルフォスフィン)クロム(ベンゾフェノンイミド)ビス(エチルスルフィド)(0)、トリス(トリエチルフォスフィン)クロムトリス(エチルスルフィド)(0)、トリス(トリエチルフォスフィン)クロム(ベンゾフェノンイミド)(エチルスルフィド)トリフェニルフォスフィン(I)、トリス(トリエチルフォスフィン)クロムトリス(ベンゾフェノンイミド)(III)、トリス(トリエチルフォスフィン)クロムトリス(トリフェニルフォスフィン)(0)、トリス(トリエチルフォスフィン)クロムトリクロライド(III)などが挙げられる。

【0021】2つの(ピラゾール-1-イル)メチル基で置換されたアミンからなる配位子と遷移金属化合物を反応させ、遷移金属錯体を形成させる際に用いられる溶媒としては特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。これらのうち取り扱い易さの点から、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、エーテル類がより好ましい。さらに好ましくは、デカリン、トリメチルベンゼン、ジメトキシエタン及びトルエンが用いられる。また、上記溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0022】また、錯体形成反応は、-80℃から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは0～200℃である。反応溶媒の沸点以上の温度で錯形成反応を行う場合には、加圧下で行うこともできる。反応時間は特に制限されず、通常1分～120時

間、好ましくは5分～72時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0023】2つの(ピラゾール-1-イル)メチル基で置換されたアミンからなる配位子が配位した遷移金属錯体は、通常固体として沈殿するので、ろ別により反応溶媒から分離できる。さらに必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行い、次いで乾燥してエチレン三量体触媒の構成成分の一つである遷移金属錯体が合成される。なお、沈殿しない場合は、溶媒留去、貧溶媒の添加あるいは冷却処理等により沈殿させることができる。

【0024】本発明において使用されるアルキル金属化合物は特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(3)



(式中、pおよびqは～3であって、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基より選ばれる1種以上を表し、Yは水素原子、アルコキシド基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0025】上記一般式(3)において、炭素数1～10のアルキル基は特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基またはオクチル基等が挙げられる。アルコキシド基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシド基、エトキシド基、ブトキシド基またはフェノキシド基等が挙げられる。アリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。

【0026】なお、上記一般式(3)において、MがAlで、pとqがそれぞれ1.5のとき、 $AlR_{1.5}Y_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $Al_2R_3Y_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0027】上記一般式(3)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルア

ルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0028】これらのうち入手の容易さ及び活性の面から、アルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*n*-ヘキシルアルミニウム、トリ*n*-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0029】アルキル金属化合物の使用量は、遷移金属錯体1モルに対して0.1~10000当量であり、好ましくは3~3000当量、より好ましくは5~2000当量である。

【0030】さらに本発明においては、前記の遷移金属錯体、アルキル金属化合物に、三級芳香族アミン化合物及び/または窒素含有複素環式化合物を加えて用いることができる。三級芳香族アミン化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、*N*, *N*-ジメチルアニリン、*N*, *N*-ジエチルアニリン、*N*, *N*-ジイソプロピルアニリン、*N*, *N*-ジブチルアニリン、*N*, *N*-ジベンジルアニリン、ジフェニルメチルアミン、トリフェニルアミン、トリス(*p*-メチルフェニル)アミン、トリス(*m*-メチルフェニル)アミン、トリス(*o*-メチルフェニル)アミン、*N*, *N*-ジメチル-*o*-トルイジン、*N*, *N*-ジメチル-*m*-トルイジン、*N*, *N*-ジメチル-*p*-トルイジン、*N*, *N*, 2, 3-テトラメチルアニリン、*N*, *N*, 2, 4-テトラメチルアニリン、*N*, *N*, 2, 5-テトラメチルアニリン、*N*, *N*, 2, 6-テトラメチルアニリン、*N*, *N*, 3, 4-テトラメチルアニリン、*N*, *N*, 3, 5-テトラメチルアニリン、*N*, *N*-2, 3, 4-ペンタメチルアニリン、*N*, *N*-2, 3, 5-ペンタメチルアニリン、*N*, *N*-2, 4, 5-ペンタメチルアニリン、*N*, *N*-2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-2-エチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-3-エチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-4-エチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-6-エチル-*o*-トルイジン、*N*, *N*-ジメチル-

-2-イソプロピルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-2-*t*-ブチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-4-*s*-ブチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-4-*t*-ブチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-2, 6-ジエチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-6-イソプロピル-*o*-トルイジン、*N*, *N*-ジメチル-2-フルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-3-フルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-4-フルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-2, 3-ジフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-2, 4-ジフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-2, 5-ジフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-2, 6-ジフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-3, 4-ジフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-3, 5-ジフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-2, 3, 4-トリフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-2, 3, 5-トリフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-2, 4, 6-トリフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-3, 4, 5-トリフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-3, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、*N*, *N*-ジメチル-2-クロロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-3-クロロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-4-クロロアニリン、*N*, *N*-ジメチル-2-ブロモアニリン、*N*, *N*-ジメチル-3-ブロモアニリン、*N*, *N*-ジメチル-4-ブロモアニリン、*N*, *N*-ジメチル-*o*-アニシジン、*N*, *N*-ジメチル-*m*-アニシジン、*N*, *N*-ジメチル-*p*-アニシジン、*N*, *N*-ジメチル-*o*-フェネチジン、*N*, *N*-ジメチル-*m*-フェネチジン、*N*, *N*-ジメチル-*p*-フェネチジン、*N*, *N*-ジメチル-1-アミノナフタレン、*N*, *N*-ジメチル-2-アミノナフタレン、*N*, *N*-ジメチル-1-アミノフルオレン、*N*, *N*-ジメチル-2-アミノフルオレン、*N*, *N*-ジメチル-3-アミノフルオレン、*N*, *N*-ジメチル-4-アミノフルオレン、*N*, *N*-ジメチル-5-アミノインダン、*N*, *N*-ジメチル-2-アミノビフェニル、*N*, *N*-ジメチル-4-アミノビフェニル、*N*, *N*-ジメチル-*p*-トリメチルシリルアニリン等が挙げられる。

【0031】また、窒素含有複素環式化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、ピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン(DMAP)、2, 3-ジメチルピリジン、2, 4-ジメチルピリジン、2, 5-ジメチルピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、2, 3, 4-トリメチルピリジン、2, 3, 5-トリメチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、2-エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-イソプロピルピリジン、4-イソプロピルピリジン、2-*t*-ブチルピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、2, 6-ジエチルピリジン、2, 6-ジ-

-n-プロピルピリジン、2, 6-ジ-*i*-プロピルピリジン、2, 6-ジフェニルピリジン、2, 6-ジ-*n*-ブチルピリジン、2-メチル-6-エチルピリジン、2-メチル-6-イソプロピルピリジン、2-フルオロピリジン、3-フルオロピリジン、4-フルオロピリジン、2, 3-ジフルオロピリジン、2, 4-ジフルオロピリジン、2, 5-ジフルオロピリジン、2, 6-ジフルオロピリジン、2, 3, 4-トリフルオロピリジン、2, 3, 5-トリフルオロピリジン、2, 4, 6-トリフルオロピリジン、ペンタフルオロピリジン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、4-クロロピリジン、2-ブロモピリジン、3-ブロモピリジン、4-ブロモピリジン、2-メトキシピリジン、3-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、アクリジン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5 (DBN)、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン (DABCO)、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7 (DBU) 等が挙げられる。

【0032】これらのうち触媒活性の面から、三級芳香族アミン化合物あるいは橋頭構造を有するアミンが好ましく用いられ、より好ましくは上記のピリジン誘導体、N, N-ジメチルアニリン、ジフェニルメチルアミン、トリフェニルアミン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5 (DBN)、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン (DABCO)、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7 (DBU) が用いられる。また、上記三級芳香族アミン化合物及び/または窒素含有複素環式化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0033】また、この上記三級芳香族アミン化合物及び/または窒素含有複素環式化合物の使用量は、遷移金属錯体1モルに対して0.01~10000当量が好ましく、より好ましくは0.1~1000当量である。

【0034】本発明で用いられるエチレンの三量化触媒は、2つの(ピラゾール-1-イル)メチル基で置換されたアミンからなる配位子が配位した前記の遷移金属錯体とアルキル金属化合物またはさらに三級芳香族アミン及び/または窒素含有複素環式化合物を原料に、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されない。

【0035】この触媒を調製する際の遷移金属錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶媒1リットルあたり0.001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶媒として

は、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量化反応時の遷移金属錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0036】また、前記の遷移金属錯体とアルキル金属化合物を接触させる際の温度は-100~250℃、好ましくは0~200℃である。接触時間は特に制限されず、1分~24時間、好ましくは2分~2時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0037】本発明のエチレンの三量化反応は、前記の遷移金属錯体とアルキル金属化合物またはさらに三級芳香族アミン及び/または窒素含有複素環式化合物からなる触媒とエチレンを接触させることにより行うことができる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応の原料であるエチレンの存在下に、遷移金属錯体及びアルキル金属化合物を接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方法、または遷移金属錯体とアルキル金属化合物またはさらに三級芳香族アミン及び/または窒素含有複素環式化合物を前もって接触させた後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法が採られる。具体的には、前者の場合は、(1)遷移金属錯体、アルキル金属化合物及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2)アルキル金属化合物を含む溶液に遷移金属錯体及びエチレンを導入する、(3)遷移金属錯体を含む溶液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する、という方法によりエチレンの三量化反応を行うことができる。また、後者の場合は、(1)遷移金属錯体を含む溶液にアルキル金属化合物を導入した後、エチレンと接触させる、(2)アルキル金属化合物を含む溶液に遷移金属錯体を導入した後、エチレンと接触させる、という方法によりエチレンの三量化反応を行うことができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限されない。

【0038】本発明においては、必要に応じて、2つの(ピラゾール-1-イル)メチル基で置換されたアミンからなる配位子が配位した遷移金属錯体とアルキル金属化合物、またはさらに三級芳香族アミン及び/または窒素含有複素環式化合物からなるエチレンの三量化触媒に

光を照射し、エチレンの三量化反応を行ってもよい。光の照射により触媒活性が大幅に向上する等の効果が認められる。

【0039】この際、使用される光は特に限定されるものではないが、例えば、紫外光、可視光、赤外光が挙げられ、発光波長としては、0.2～2000nmの光が好ましく、より好ましくは200～700nmの光が用いられる。また、光の照度は特に制限されない。

【0040】光の光源としては、太陽光または人工光源のいずれを用いても良いが、太陽光は照度が小さく、天候に影響され、夜間の使用ができないことから、人工光源が望ましい。人工光源としては特に限定されるものではないが、例えば、重水素ランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、白熱電球、ハロゲンランプ、低圧水銀ランプ、ホローカソードランプ、金属蒸気放電管、メタルハライドランプ、高圧ナトリウムランプ、トリウムランプ、水銀-トリウムランプ、水銀-鉛ランプ、H型放電管、キセノン-水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、フラッシュランプ等が挙げられる。

【0041】光の照射時期は特に制限されるものではないが、遷移金属錯体とアルキル金属化合物に照射してもよいし、またエチレンの三量化反応系に直接照射してもよい。具体的には、前者の場合は、(1) 遷移金属錯体を含む溶液に光を照射して、その後アルキル金属化合物を導入して、さらにエチレンと接触させてエチレンの三量化反応を行う、(2) 遷移金属錯体とアルキル金属化合物を含む溶液に光を照射して、その後エチレンと接触させてエチレンの三量化反応を行う、という方法により光を照射することができる。また、後者の場合は、

(1) 遷移金属錯体とアルキル金属化合物の存在下で、光を照射しながらエチレンの三量化反応を行う、(2) 遷移金属錯体とアルキル金属化合物を含む溶液に光を照射して、次いでエチレンを接触させて、光を照射しながらエチレンの三量化反応を行う、(3) 光を照射した遷移金属錯体にアルキル金属化合物を導入して、その後光を照射しながらエチレンの三量化反応を行う、(4) 光を照射しながら遷移金属錯体、アルキル金属化合物及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入してエチレンの三量化反応を行う、(5) 遷移金属錯体を含む溶液に光を照射して、その光を照射した遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、という方法により光を照射することができる。なお、光の照射時間は特に制限されない。

【0042】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、-100～250℃であるが、好ましくは0～200℃である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気であれば特に制限されないが、通常、絶対圧で0.01～3000kg/cm²であり、好ましくは0.1～300kg/cm²である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5秒

～6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれていても何ら差し支えない。なお、エチレン三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0043】本反応は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させることができる。失活した遷移金属触媒は、公知の脱灰処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去できる。生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、用いられる反応溶媒は反応終了後に公知の蒸留法により回収し再利用することができ、未反応のエチレンも反応終了後、公知の気液分離法により回収し再利用することができる。さらに、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンを蒸留分離する際の残渣として分離除去することができる。

【0044】

【実施例】以下に、本発明を、実施例を用いてさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0045】NMR測定：日本電子製 GX-400を用いて室温にて測定した。

【0046】IR測定：IRは、島津製作所製 赤外分光光度計 (FTIR-8100) を用いて、ヌジョール法で測定した。

【0047】ガスクロマトグラフィーによる分析：反応液に含まれる炭素数4～8の生成物の定量は、GLサイエンス製TC-1のカラムを装着した島津製作所製ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度280℃、検出器温度280℃に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を1.0μl注入した後、カラムの温度を40℃から250℃まで昇温することにより行った。

【0048】また、炭素数10以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別途用意したGLサイエンス製TC-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度300℃、検出器温度300℃に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を1.5μl注入した後、カラムの温度を50℃から300℃まで昇温することにより行った。

【0049】気体中に含まれる生成物は、クロムバック製 Al_2O_3/KCl のカラムを装着した島津製作所製ガスクロマトグラフ (GC-9A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 $200^\circ C$ 、検出器温度 $200^\circ C$ 及びカラム温度 $120^\circ C$ に設定し、絶対検量線法を用いた。分析は、このガスクロマトグラフに回収した気体を 0.2ml 注入することにより行った。

【0050】参考例1

窒素下で脱気乾燥した内容積 100ml のシュレンク管に、窒素気流下で、*Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 101巻, 441ページ (1982) に記載の方法に従って合成した、ビス (3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) シクロヘキシルアミン (317mg , 1mmol) とクロムヘキサカルボニル (222mg , 1mmol)、メシチレン (20mL)、およびトルエン (10mL) を加え3時間窒素下で $160^\circ C$ において攪拌し反応させた。反応終了後、反応液を室温に冷却した後、溶媒を減圧留去した。得られた黄色固体を n -ヘキサン (20mL) で3回洗浄し、減圧乾燥することによりビス (3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) シクロヘキシルアミン (トリカルボニル) クロム (0) を 448mg (収率99%) で得た。以後、この錯体を錯体Aと呼ぶ。

【0051】NMR ($CDCl_3$ 基準、単位: ppm): 5.87 (s, 2H), 4.88 (d, 2H, 4Hz), 3.93 (d, 2H, 4Hz), 3.56 (m, 1H), 2.55 (s, 3H), 2.37 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 1.91 (m, 2H), 2.83 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.33 (m, 2H).
IR (ヌジヨール、単位: cm^{-1}): 1892.4 , 1768.9 , 1745.8 .

参考例2

窒素下で脱気乾燥した内容積 100ml のシュレンク管に、窒素気流下で、*Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 101巻, 441ページ (1982) に記載の方法に従って合成した、ビス (3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) シクロヘキシルアミン (317mg , 1mmol) と $CrCl_3$ (THF) $_3$ (374mg , 1mmol)、テトラヒドロフラン (15mL) を加え24時間窒素下で室温において攪拌し反応させた。反応終了後、溶媒をフィルターで除去し得られた緑色固体を n -ヘキサン (20mL) で3回洗浄し、減圧乾燥することによりビス (3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) シクロヘキシルアミン クロム (III) トリクロリドを 454mg (収率96%) で得た。以後、この錯体を錯体Bと呼ぶ。

【0052】

IR (ヌジヨール、単位: cm^{-1}): 1551.0 .

参考例3

窒素下で脱気乾燥した内容積 100ml のシュレンク管に、窒素気流下で、*Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 101巻, 441ページ (1982) に記載の方法に従って合成した、ビス (3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) n -ヘキサデシルアミン (540mg , 1.18mmol) とクロムヘキサカルボニル (260mg , 1.18mmol)、メシチレン (20mL)、およびトルエン (10mL) を加え3時間窒素下で $160^\circ C$ において攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を室温に冷却した後、溶媒を減圧留去した。得られた黄色液体を n -ヘキサン (20mL) で3回洗浄し、減圧乾燥することによりビス (3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) n -ヘキサデシルアミン (トリカルボニル) クロム (0) を 550mg (収率78%) で得た。以後、この錯体を錯体Cと呼ぶ。

【0053】IR (ヌジヨール、単位: cm^{-1}): 1902.0 , 1786.3 , 1736.1 .

【0054】参考例4

窒素下で脱気乾燥した内容積 100ml のシュレンク管に、窒素気流下で、*Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 101巻, 441ページ (1982) に記載の方法に従って合成した、 N, N -ビス (3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) アニリン (309mg , 1mmol) と $CrCl_3$ (THF) $_3$ (374mg , 1mmol)、テトラヒドロフラン (15mL) を加え24時間窒素下で室温において攪拌し反応させた。反応終了後、溶媒をフィルターで除去し得られた緑色固体を n -ヘキサン (20mL) で3回洗浄し、減圧乾燥することによりビス (3, 5-ジメチルピラゾール-1-イルメチル) アニリン クロム (III) トリクロリドを 448mg (収率96%) で得た。以後、この錯体を錯体Dと呼ぶ。

IR (ヌジヨール、単位: cm^{-1}): 1552.6 .

実施例1

温度計及び攪拌装置を備えた内容積 150ml のガラス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを 1.8mg ($4\mu\text{mol}$)、 0.247mol/l のトリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液 1.94ml を加え (Al/Cr モル比 = 120)、乾燥したトルエン 80ml を入れ、混合攪拌した。

【0055】反応容器を $80^\circ C$ に加熱し、攪拌速度を 1100rpm に調整後、反応容器にエチレンを導入し、さらにウシオ電気製 超高圧水銀ランプ (500W) を用い、外部から光を照射して、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力が 5kg/cm^2 となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器

中に水を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0056】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg, 100℃)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0057】実施例2

温度計及び攪拌装置を備えた内容積150mlのガラス製耐圧反応容器に、参考例2で合成した錯体Bを1.9mg(4μmol)、0.247mol/lのトリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液1.95ml加え(A1/Crモル比=120)、乾燥したトルエン80mlを入れ、混合攪拌した。

【0058】反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1100rpmに調整後、反応容器にエチレンを導入して、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力が5kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0059】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg, 100℃)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0060】実施例3

参考例3で合成した錯体Cを2.4mg(4μmol)用い、トリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液をA1/Crモル比が120となるように加えた以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0061】実施例4

参考例4で合成した錯体Dを1.8mg(3.8μmol)

1)用い、トリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液をA1/Crモル比が120となるように加えた以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0062】実施例5

三量化触媒の一成分としてN,N-ジメチルアニリンを、錯体Aの10倍モル加えた以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0063】比較例1

温度計及び攪拌装置を備えた内容積150mlのガラス製耐圧反応容器に、0.017mol/lのクロムトリス(2-エチルヘキサノエート)(以下、錯体Eと称する。)/シクロヘキサン溶液を0.96ml、0.159mol/lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液3.0ml、0.134mol/lの2,5-ジメチルピロール/シクロヘキサン溶液0.36ml、0.040mol/lの塩化ゲルマニウム/シクロヘキサン溶液1.26ml及び乾燥したシクロヘキサン80mlを入れ、混合攪拌した。

【0064】反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1200rpmに調整後、反応容器にエチレンを導入して、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力が5kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0065】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg, 100℃)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

Cr 錯体	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
錯体	錯体 A	錯体 B	錯体 C	錯体 D	錯体 A	錯体 E
アルキル金属化合物	μmol i-Bu ₃ Al 480	μmol i-Bu ₃ Al 480	μmol i-Bu ₃ Al 480	μmol i-Bu ₃ Al 456	μmol i-Bu ₃ Al 480 DMA 40	μmol Et ₃ Al 480 2, 5-DMP 48
その他						GeCl ₄ 32
溶媒	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	シクロヘキサン
反応条件						
温度 (°C)	80	80	80	80	80	80
圧力 (Kg/cm ²)	5	5	5	5	5	5
時間 (分)	30	30	30	30	30	30
オリゴマー中の 1-ヘキセン (wt%)	99.1	99.5	99.7	99.2	99.2	86.8
触媒活性 (g-1-ヘキセン/g-Cr/h)	798	583	671	401	1200	5765
オリゴマー (wt%)	99.2	99.3	99.1	99.2	99.9	99.0
固体 (ポリエチレン) (wt%)	0.8	0.7	0.9	0.8	0.1	1.0
生成物分布						
C4	0.2	0.1	0.05	0.2	0.2	0.3
C6	99.1	99.5	99.7	99.2	99.2	90.5
C8	0.2	0.1	0.05	0.2	0.2	0.2
C10	0.2	0.1	0.07	0.2	0.2	7.9
C12 以上	0.3	0.2	0.13	0.2	0.2	1.1
1-ヘキセン純度 (%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	95.9

(注) i-Bu₃Al : トリイソブチルアルミニウム、Et₃Al : トリエチルアルミニウム、DMA : N, N-ジメチルアニリン、
2, 5-DMP : 2, 5-ジメチルピロール、C4 : ブテン、C6 : ヘキセン、C8 : オクテン、C10 : デセン、C12 以上 : ド
デセン以上の高級オレフィン、1-ヘキセン純度 : 1-ヘキセン/C6 異性体。

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、2つの(ピラゾール-1-イル)メチル基で置換されたアミンからなる配位子が配位した遷移金属錯体からなるエチレンの三量化触媒成分とアルキル金属化合物またはさらに3級芳香族アミ

ン及び/または窒素含有複素環式化合物を作用させてなるエチレンの三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いるとエチレンから高選択的に1-ヘキセンを製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ワード (参考)
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 8 F 4/603		C 0 8 F 4/603	
10/02		10/02	

Fターム(参考) 4G069 AA06 AA09 BA27A BA27B
 BA27C BC04A BC04B BC04C
 BC10A BC10B BC10C BC16A
 BC16B BC16C BC35A BC35B
 BC35C BC38A BC49A BC53A
 BC57A BC58A BC58B BC58C
 BC61A BC65A BC69A BD03A
 BD03B BD03C BE14A BE14B
 BE14C BE19A BE19B BE19C
 BE26A BE26B BE26C BE46A
 BE46B BE46C CB47 DA02
 4H006 AA02 AC21 BA02 BA06 BA07
 BA08 BA09 BA10 BA12 BA14
 BA16 BA19 BA20 BA21 BA23
 BA24 BA31 BA32 BA47 BA51
 BA95
 4H039 CA20 CF10 CL19
 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
 AC08A AC18A AC26A AC31A
 AC37A AC41A AC42A AC44A
 AC45A AC46A AC47A AC48A
 AC49A BA00A BA01B BE00A
 BB01B BC01B BC05B BC06B
 BC09B BC12B BC13B BC15B
 BC16B BC17B BC19B BC24B
 BC32B CB64C CB65C CB72C
 CB73C CB74C CB75C CB77C
 EA01 EB02 EC01 FA06 FA07
 FA10